

METHOD FOR REMOVING WATER-SOLUBLE RESIST

Patent number: JP6250400
Publication date: 1994-09-09
Inventor: TSUYAMA KOICHI; OTSUKA KAZUHISA; NAKASO AKISHI
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
 - international: C23F1/00; G03F7/42; H05K3/06; H05K3/24; C23F1/00; G03F7/42; H05K3/06; H05K3/24; (IPC1-7): G03F7/42; C23F1/00; H05K3/06; H05K3/24
 - european:
Application number: JP19930035274 19930224
Priority number(s): JP19930035274 19930224

Report a data error here

Abstract of JP6250400

PURPOSE: To provide a method for removing a water-soluble resist by which the dissolution of solder is more excellently inhibited and the deposition of lead is also prevented.

CONSTITUTION: A plating resist is formed using a water-soluble resist on a substrate with laminated copper foil, solder plating is carried out and then the water-soluble resist is removed with a removing soln. contg. N-tris (hydroxymethyl)methylglycine represented by formula I, an org. compd. represented by formula II or salts of them. In the formulae I, II, N is a tert. amine bonding directly to -CH₂COOH or -CH₂PO(OH)₂ and each of R and R' is a substituent or a molecular chain.



BEST AVAILABLE COPY

II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-250400

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/42		7124-2H		
C 2 3 F 1/00	1 0 4	8414-4K		
H 0 5 K 3/08		K 6921-4E		
3/24		B 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 19 頁)

(21)出願番号	特願平5-35274	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)2月24日	(72)発明者	津山 宏一 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	大塚 和久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	中祖 昭士 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 水溶性レジストの剥離方法

(57)【要約】

【目的】より優れたはんだの溶解抑制と、同時に、鉛の析出防止も行った水溶性レジストの剥離方法を提供すること。

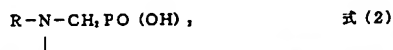
【構成】銅箔を積層した基板に、水溶性レジストでめっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、その後、こ

の水溶性レジストを剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中に、式(1)で表される有機物、Nトリス(ヒドロキシメチル)メチルグリシン(別名:トリシン)、または、式(2)で表される有機物もしくは、これらの塩を含むこと。

【化1】



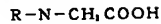
【化2】



(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基もしくは $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】銅箔を積層した基板に、ドライフィルム等の水溶性レジストによって、めっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、水溶性レジストを強アルカリ性水溶液で剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥



(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

【請求項2】剥離液中に含まれる有機物が、ジヒドロキシエチルグリシン、1,2シクロヘキサジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ三酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントラミン六酢酸のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の水溶性レジストの剥離方法

【請求項3】銅箔を積層した基板に、ドライフィルム等の水溶性レジストによって、めっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、水溶性レジストを強アルカリ性水



(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

【請求項5】剥離液中に含まれる有機物が、エチレンジアミン四(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン五(メチレンホスホン酸)のいずれかであることを特徴とする請求項4に記載の水溶性レジストの剥離方法。

【請求項6】剥離液への第二の添加剤として、アミノグアニジン、ヒドラジン類、亜硫酸、亜二チオン酸またはこれらの塩、ホウ水素化合物、カルバジン酸エステル、二酸化チオ尿素、スルフィン酸類、スルホキシ酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド塩の少なくとも一つを0.01~100g/lを含むことを特徴とする請求項1~5のうちいずれかに記載した水溶性レジストの剥離方法。

【請求項7】剥離液をスプレーによって基板に投与させることを特徴とする請求項1~6のうちいずれかに記載した水溶性レジストの剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、配線板の製造工程における水溶性レジストの剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】配線板の製造法の一つに、はんだをエッチングレジストとして用い、配線形成する方法が知られている。この方法の一般的な場合を例にあげると、両面に銅箔を積層した基板に、穴あけ後、銅めっきをほどこ

離液中に、式(1)で表される有機物もしくは、その塩を0.05~100g/l含むことを特徴とする水溶性レジストの剥離方法。

【化1】

式(1)

溶液で剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中にNトリス(ヒドロキシメチル)メチルグリシン、もしくは、その塩を0.05~100g/l含むことを特徴とする水溶性レジストの剥離方法。

【請求項4】銅箔を積層した基板に、ドライフィルム等の水溶性レジストによって、めっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、水溶性レジストを強アルカリ性水溶液で剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中に、式(2)で表される有機物もしくは、その塩を0.05~100g/l含むことを特徴とする水溶性レジストの剥離方法。

【化2】

式(2)

し、この後、有機レジスト膜によって、被めっき部以外を被覆する。このものに、はんだめっきを行い、有機レジスト膜を剥離後、不要部分の銅をエッチングによって除去する。この有機レジスト膜に水溶性レジストを用い、アルカリ性水溶液によって剥離する方法がある。水溶性レジストの剥離に用いられる剥離液は、一般的に水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの強アルカリ性水溶液で、pH13以上で用いられることが多い。このときの、温度は、40~50℃で、剥離に要する時間は、2~3分程度が一般的である。

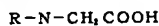
【0003】実際の剥離時間は、高密度パターン部分に剥離残渣などが残らず、完全に水溶性レジストが剥離されるために、ほぼレジストが剥離される時間(約40~50秒)の3倍程度に設定される。このため、剥離作業の多くの時間は、銅(水溶性レジストの剥離された部分)とはんだめっきとが同時に剥離液にさらされる状態となる。

【0004】剥離液は、上記したように強アルカリ性の液であるため、エッチングレジストの役割を果たすべき、はんだが溶解され、その厚さが不十分となったり、また、はんだの構成金属の一方(銅)が過剰に溶解されてしまったりすることがある。特に基板周辺部や疎なパターンにおいては、はんだめっきの電流密度が大となり、はんだめっき中の銅成分が増加し、溶解しやすくなる傾向がある。このため、次工程であるアルカリエッチング工程において、充分なエッチングレジストの役割を

果たしえず、配線に断線や欠けなどの欠陥を作ることがあった。また、水溶性レジストの剥離時には、銅とはんだが接触しているための局部電池作用も、先に述べたはんだの腐食、溶解の促進要因となっている。そこで、この腐食、溶解を防止するために、還元性物質や、さらに、アリアルスルホン酸ナトリウムや有機イオウ化合物等を添加する方法、ホウ水素化合物を添加する方法、イミダゾール化合物を添加する方法や、3, 5ジメチルピラゾールを添加する方法が、特開昭63-183445号公報、特開昭64-24254号公報、特開昭64-81295号公報および特開昭62-151589号公報に、それぞれ、示されている。また、水溶性レジストの剥離において、鉛イオンが水溶性レジスト剥離後の銅表面に析出し、エッチングを阻害するため、配線間のショートを引き起こすことがある。そこで、鉛の析出を防ぐために、酸化剤を添加する方法が、特開昭63-38588号公報に示されている。

【0005】

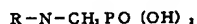
【発明が解決しようとする課題】前記特開昭63-183445号公報、特開昭64-24254号公報、特開昭64-81295号公報および特開昭62-151589号公報に示されている方法では、スプレー方式により剥離作業を行うと、十分な効果が得られない。また、



【0009】

式(1)

【化4】



式(2)

(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基もしくは $-\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

【0010】さらに、アミノグアニジン、ヒドラジン類、亜硫酸、亜二チオン酸またはこれらの塩、ホウ水素化合物、カルバジン酸エステル、二酸化チオ尿素、スルフィン酸類、スルホキシ酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド塩の少なくとも一つを含むことを特徴とする。

【0011】配線形成を阻害する鉛の析出について、特開昭63-38588号公報では、はんだめっき液成分残存の影響が述べられている。しかし、筆者らの検討結果では、鉛の析出は、剥離液中で引き起こされるものと考えられる。以下に、これについて詳細に述べる。銅のエッチングレジストに使用されるはんだの構成金属である銅や鉛は、pH13以上で溶解することが、化学同人1984年発行の「金属の腐食防食序論」p242における図17-11、「スズの電位-pH図」、および、p243における図17-12、「鉛の電位-pH図」などに示されている。実際に、銅表面に配線幅、スペース幅ともに100~150μm程度の高密度なはんだめ

特開昭63-38588号公報において鉛の析出を防ぐ方法として示されている酸化剤を用いる方法と、特開昭63-183445号公報や特開昭64-81295号公報においてははんだの溶解を抑制する方法として示されている還元性物質を用いる方法とは、両立しない。すなわち、いままでは、はんだの溶解抑制と鉛の析出防止を同時にはかることは困難であった。

【0006】本発明は、上記公報に示されたはんだの溶解抑制方法よりも、より優れたはんだの溶解抑制と、同時に、鉛の析出防止も行った水溶性レジストの剥離方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、銅箔を積層した基板上に、水溶性レジストでめっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、その後、この水溶性レジストを剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中に、式(1)で表される有機物、Nトリス(ヒドロキシメチル)メチルグリシン(別名：トリシン)、または、式(2)で表される有機物もしくは、これらの塩を含むことを特徴とする。

【0008】

【化3】

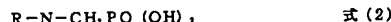
っきのパターンを形成し、40g/l程度の水酸化ナトリウム水溶液の液滴を落とすと、室温で数分放置後に、銅の露出部分が灰色に変色するのが容易に観察されることを、筆者らは見出している。また、この灰色部分を分析すると鉛が検出される。この理由は、はんだめっき金属が、一旦溶解後、液中に溶けだした鉛イオンが再析出するものと考えられる。なお、鉛については、液滴中で、溶解と析出が同時に、もしくは、逐次的に起っていることになる。この詳細な機構については不明である。はんだめっき金属の鉛と銅、および、銅(はんだめっきがなされていない部分)の三種の金属が存在するためにこの様な現象が起るようである。このように、アルカリ剥離液中での、はんだの溶解や鉛の再析出現象は容易に確認される。

【0012】はんだの溶解抑制方法を示した特開昭63-183445号公報、特開昭64-81295号公報、特開昭62-151589号公報および特開昭63-38588号公報に、室温において、静置時の溶解速度や溶解量の実例が実施例および比較例として示されている。これら4件の公報のそれぞれの実施例に示されて

いるように、溶解をある程度抑制することはできるが、完全には溶解を抑制できないことがわかる。実際の作業には、一般的に、 $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ のスプレー圧力で、 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度の剥離液を、コンベアを用いて搬送している基板に接触させて、水溶性レジストを剥離するスプレー方式を用いられることが多い。この様に、常に新しい液が基板表面に供給される場合、見かけの拡散係数は静置時と比較にならないほど大きくなり、はんだの溶解速度は、上記の公報の実施例の値よりもはるかに大きくなるのが容易に推定される。従って、上に示したような溶解抑制方法を採用しても、基板の処理枚数とともに、剥離液中にはんだが溶解し、その金属イオン量が増加することになる。実際に、スプレー式水溶性レジスト剥離装置を用い、特開昭63-183445号公報に示されている方法に相当する還元剤入り薬剤であるOPCパズリ（奥野製薬株式会社製、商品名）を剥離液に添加し、 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の基板（はんだ面積：25%）のドライフィルムHF450（日立化成工業株式会社製、商品名）を剥離した後、液中の鉛イオンを測定したところ、その濃度は、 $300 \sim 400 \text{ ppm}$ であった。筆者らは、剥離液中の鉛イオン量が、 400 ppm 程度になると、鉛の基板表面への析出が目視で観察され始め、その後のアルカリエッチングで残膜を引き起こすことを見出している。



【0015】



（上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基もしくは $-\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。）

【0016】剥離液中へ、上記の化合物を添加した結果、水溶性レジストの剥離前後におけるはんだめっきの鉛と錫の比率の変化もほとんどなくなり、その後のアルカリエッチングによって配線部分がエッチングされる（欠けや断線不良）ような欠陥を防止できる。

【0017】式(1)または(2)の化合物として、具体的には、ジヒドロキシエチルグリシン、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトロロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、エチレンジアミン四（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミン五（メチレンホスホン酸）やこれらの塩があげられる。一般的に、鉛イオンと形成する錯体の鉛との比率や、上記有機物の分子量によって有効な添加量の範囲は異なる。しかし、実用的には、 0.05 g/l 以上の添

【0013】そこで、鋭意検討を行った結果、液中に鉛イオンが増加すると、溶解が加速されること、また、特開昭63-183445号公報、特開昭64-24254号公報、特開昭64-81295号公報および特開昭62-151589号公報に示されている溶解電流値を測定する方法で試験した結果、液中に鉛イオンが存在すると溶解が増大し、充分な抑制効果が得られないことを見出した。鉛イオンの存在時に、溶解が加速される理由として、先に述べた鉛の再析出反応が、腐食、溶解の対極反応となっているためと推定される。また、溶解電流を測定したところ、液中の鉛イオンが $50 \sim 100 \text{ ppm}$ の場合、目視では必ずしも鉛の析出が確認できないが、このような溶解の加速現象の起ることがわかった。即ち、一般の剥離作業において、はんだの溶解が特に問題になるのは、単にアルカリ液中へはんだが溶解する単純な溶解現象に加えて、このような加速現象によるためと考えられる。そこで、鉛イオンと錯体を形成し、鉛の析出を抑制する方法を検討した結果、アルカリ性の剥離液中に式(1)で表される有機物、トリシン、または、式(2)で表される有機物もしくは、これらの塩を添加することが有効なことがわかった。

【0014】

【化5】

加範囲で有効である。また、不必要に多くの量を添加することは、コスト的に不利となることから、 100 g/l が実用的な最大添加量である。なお、上記有機物を複数用いる場合は、「添加量」の語を「合計の添加量」と読みかえることにより、本特許の内容を規定する。実用上、より望ましい添加量の範囲は、 $0.1 \sim 50 \text{ g/l}$ である。さらに、アミノグアニジン、ヒドラジン類、亜硫酸、亜二チオン酸またはこれらの塩、ホウ水素化合物、カルバジン酸エステル、二酸化チオ尿素、スルフィン酸類、スルホキシ酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド塩の少なくとも一つを添加することによって、より一層の効果が得られる。アミノグアニジン類については、重炭酸アミノグアニジン、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンなどを例示できる。ヒドラジン類については、水加ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンなどを例示でき、その塩としては、硫酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジンを例示できる。亜硫酸については、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸カリウムを例示できる。亜二チオン酸塩としては、ハイドロ

サルファイトナトリウム、ハイドロサルファイトカリウム、ハイドロサルファイトアンモニウムを例示できる。ホウ水素化合物としては、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムや水素化ホウ素カリウムを例示できる。カルバジン酸エステルとしては、メチルカルバゼート（別名：カルバジン酸メチル）やエチルカルバゼート（別名：カルバジン酸エチル）を例示できる。スルフィン酸類としては、ホルムアミジンスルフィン酸をスルホキシ酸類としては、通称ロンガリットと呼ばれるソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート（別名：ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム）が例示できる。ヒドラジド類としては、カルボヒドラジド、アセトヒドラジドやイソニコチン酸ヒドラジドを例示できる。セミカルバジド塩としては、硫酸セミカルバジドや塩酸セミカルバジドを例示できる。なお、二酸化チオ尿素は、アルカリ液中で分解し、ホルムアミジンスルフィン酸を生成するので、ホルムアミジンスルフィン酸と同様の効果が得られるものである。第二の添加剤として示した上記化合物は、いずれも剥離液中で還元効果を示すものであり、添加量は、これらの化合物の還元当量や寿命（還元効果の持続時間）によって異なる。しかし、溶解性やコストなどの実用的な観点から、望ましい添加量は、0.01～100g/lである。なお、第二の添加剤を複数用いる場合は、「添加量」の語を「合計の添加量」と読みかえることにより、本特許の内容を規定する。実用上、より望ましい添加量の範囲は、0.05～50g/lである。一般的に、還元剤として知られている亜リン酸水素ナトリウムやホスフィン酸ナトリウム（別名：次亜リン酸ナトリウム）では、剥離液中で十分な還元性が見られず、また、溶解抑制効果（溶解電流を測定）も得られなかった。この理由として、剥離液のpH条件では、還元寿命が数分以下と極めて短いのではないかと考えられる。チオ硫酸ナトリウムについては、還元寿命はある程度得られるものの、溶解抑制効果は得られなかった。この理由として、チオ硫酸ナトリウムの還元能力が低く、溶解抑制には不十分なことが考えられる。また、アルデヒド類であるホルムアルデヒド、テレフタルアルデヒド酸、o-フタルアルデヒド酸、ベンズアルデヒド、o-スルホン酸、テレフタルアルデヒド、ベンズアルデヒド2,4ジスルホン酸については、剥離液中での還元剤としての寿命が、極めて短く、30分以下で還元剤量（ヨウ素による酸化還元滴定で測定）が初期投入量から計算される値の1/10以下となり、実用的ではなかった。フェノール類である没食子酸、没食子酸エチル、没食子酸nプロピル、没食子酸メチル、ピロガロール、pヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、2,4キシレノールについては、還元寿命が短く、実用的ではなかった。なお、アミノグアニジンについては、剥離液中で還元効果が得られるが、1,1,3,3テトラメチルグアニジンや硫酸グアニジンなどアミノ基のないグアニジ

ン類については効果が得られず、通していなかった。以上の様に、剥離液に添加して効果のある還元性物質は、本特許に示したように、極めて限られたものだけであった。また、剥離液に添加された還元剤は、剥離作業時に基板と接触する。亜硫酸ナトリウムで調べた結果、銅との接触によって分解が促進された。本発明の場合、前記した（1）または（2）式で表される有機物、もしくは、これらの塩の添加によって、このような還元剤の寿命低下が抑制された。

【0018】

【作用】従来の剥離液に対するはんだの溶解抑制方法は、静置条件では効果が得られていた。しかし、スプレーのように新しい液が常に接触する条件では、はんだの溶解が予想以上に大きく、その結果、基板を処理するにしたいが、剥離液中の鉛イオンが増加すること、50～100ppmの鉛イオンの存在においても、従来の溶解抑制方法の効果を阻害するという知見を得ることにより本発明をなしたものである。

【0019】本発明では、金属イオンと錯体を形成し得る特定の物質を剥離液に添加することにより、鉛イオンを封鎖、もしくは、銅表面を封鎖し、はんだめっきの溶解抑制効果を得られたと考えられる。また、より一層の溶解抑制効果を得るために、特定の還元剤の添加を行った。公知の還元剤のみを添加する方法では、はんだめっきより溶けだす鉛イオンの作用によって、十分な効果が得られなかった。しかし、本発明の場合、金属イオンと錯体を形成し得る物質によって、鉛イオンの析出作用を防いでおり、その結果、還元剤の添加による溶解抑制効果を得ることができた。ここで、還元剤によって、はんだの溶解が抑制される理由の一つとして、次のように推定している。はんだ中の金属（鉛、銅）が亜鉛酸、鉛酸や亜硫酸、硫酸などのイオンに溶解する反応が酸要求反応である。剥離液に添加された還元剤は、液中の溶存酸素を還元し、液中の溶存酸素濃度を低下させる。このために、はんだの溶解反応が抑制される。

【0020】

実際に、いくつかの還元剤で、溶存酸素濃度を測定した。その結果、ハイドロサルファイトナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ホルムアミジンスルフィン酸やヒドラジンでは、室温で溶存酸素濃度の低下がみられた。また、溶解電流値の測定から、室温では、効果が少なかったが、50℃では溶解抑制効果のみれたソジウムアルデヒドスルホキシレート、硫酸アミノグアニジンや水素化ホウ素ナトリウム等では、測定した溶存酸素濃度低下も、室温では、あまりみられず、50℃で大きな低下がみられた。このように、還元剤添加による溶存酸素濃度の低下とはんだの溶解抑制効果に相関がみられた。また、重金属は、還元剤の分解を促進させる作用があるが、本発明の場合、重金属が封鎖されているためか還元剤の分解が抑制されている。以上のことから明らかのように、本発明では、鉛の析出と溶解の問題を同時に

効果の有無は、50℃の液温を保ったまま、はんだと銅電極を用い、マグネチックスターラで液を攪拌しながら溶解電流を測定することにより確認した。より詳しくのべると、予め、10mlのNaOH水溶液40g/lに溶解した0.2gの還元剤を50℃に加熱しておき、この液を、同じく50℃に加熱した40mlのDTPA4g/l入りのNaOH水溶液40g/lに加えることによりおこなった。評価は、表2に示す第二の添加剤を加えたことによって、2割以上の電流値低下が見られたも

のを○、それ以外を×とした。結果は、すべての実施例において、添加剤投入後（添加剤濃度：約4g/l）の電流値が投入前の電流値に比べ、2割以上低下し、すべての比較例においては、逆に増加した。なお、×のものは、ほとんどのものにおいて、電流値の減少は見られなかった。

【0024】

【表2】

表2 第二の添加剤の腐食抑制効果（第二の添加剤についての効果に對してのみ評価）
表2-1 実施例（第一の添加剤として、DTPAを4g/l含む）

実施例	第二の添加剤	評価結果
12	2,4,6-トリクロロフェノール	○
13	2,4,6-トリクロロフェノール	○
14	塩化亜鉛	○
15	硫酸亜鉛	○
16	2,4-ジクロロフェノール	○
17	水素化銅	○
18	2,4,6-トリクロロフェノール	○
19	2,4,6-トリクロロフェノール	○
20	2,4,6-トリクロロフェノール	○
21	2,4,6-トリクロロフェノール	○
22	2,4,6-トリクロロフェノール	○
23	硫酸亜鉛	○

表2-2 比較例（第一の添加剤として、DTPAを4g/l含む）

比較例	第二の添加剤	評価結果
55	亜硫酸水素ナトリウム	×
56	2,4-ジクロロフェノール	×
57	硫酸亜鉛	×
58	1,1,3,3,5,5-ヘキサフルオロエタン	×
59	硫酸亜鉛	×
60	2,4,6-トリクロロフェノール	×
61	2,4,6-トリクロロフェノール	×
62	2,4,6-トリクロロフェノール	×
63	2,4,6-トリクロロフェノール	×
64	2,4,6-トリクロロフェノール	×
65	2,4,6-トリクロロフェノール	×

評価：第二の添加剤投入によって、その前後で、2割以上の電流値減少がみられたものを○、それ以外のものを×とした。

【0025】（第一の添加剤の還元剤寿命延長効果）第一の添加剤による還元剤の寿命延長効果を調べた。NaOH水溶液（NaOH濃度：40g/l）中に、第二の添加剤として亜硫酸ナトリウムを還元剤濃度で、0.3規定（1.9g/l）となるように調整した。この液中

に、第一の添加剤の濃度が4g/lとなるように添加したものを（表3-1、実施例24～28）と添加しないもの（表3-2、比較例6'6）をつくった。また、別途、NaOH水溶液（NaOH濃度：40g/l）中に、OPCパーソリを添加し、0.3規定となるように液を調

整した（OPCバーソリの添加量で25ml/1、比較例67）。300mlトールビーカーに、これらの液100mlと2cm角の銅張り積層板をいれ、湯煎器で、温度を50℃に保った。液中にエアープンプで毎分2.5～3リットルの空気を注入し、液と空気を接触させた。この時、空気と液との接触を良くするために、ガラスゴールフィルタ（木下式、タイプ2、径20mm）によって、微細な気泡にした。この液を適宜サンプリングし、還元剤濃度を、ヨウ素による滴定によって測定し、経時変化を調べた。評価は、還元剤濃度が初期値の50%になるまでの時間が6時間以上の場合を○、6時間以下の

場合を×とした。実際には、表に示した実施例24～28の場合、いずれも8時間経過後において80%以上の還元剤濃度を保っていた（水分蒸発による濃縮分を換算したもの）。一方、第一の添加剤を含まない比較例68の場合、1時間後には、50%以下の濃度となり、8時間後には10%以下となっていた。また、比較例67については、2時間後に10%以下の濃度となり、8時間後には1%程度まで濃度が低下していた。

【0026】

【表3】

表3 第一の添加剤による還元剤の寿命延長効果

表3-1 実施例

（第二の添加剤である亜硫酸ナトリウムを、還元剤濃度として0.3規定含む）

実施例	第一の添加剤	評価結果
24	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100	○
25	ヒドロキシル酸（HIDA）	○
26	ジエチレントリアミン5酢酸（DTPA）	○
27	エチレンジアミン4酢酸（EDTA）	○
28	エチレンジアミン4（メタノール）	○

表3-2 比較例（第一の添加剤：なし）

比較例	第二の添加剤	評価結果
66	亜硫酸ナトリウム（0.3規定）	×
67	OPCバーソリ*（0.3規定）	×

【0027】（鉛の析出抑制効果）銅張り積層板に、水

溶性ドライフィルムHP450（日立化成工業株式会社製、商品名）を用いて、露光、現像を行い、パターンを形成した。このものに、約5μmの厚さに電気はんだめっきを行った。この基板を、2cm×5cmになるように切り出した。このとき、基板の半分（2cm×2.5cm）がドライフィルムで被覆されており、残りの部分のはんだめっきされているようにした。このものを、400ppmの鉛イオンと添加剤とを含むNaOH水溶液中に浸漬

し、ドライフィルムを剥離した。剥離は、ピーカ中で行い、温度50℃でマグネチックスターラーで約2分間、攪拌しながら行った。このときの鉛の析出を、目視で観察した。露出している銅に、灰色の変色部分が観察されたものを×、全く変色なが観察されず銅光沢のあるものを○とした。結果を表4に示す。

【0028】

【表4】

ているものと思われる。しかし、実際の剥離に要する時間（2～3分間）における電流の減少量はわずかである。ここで、第二の添加剤の効果をみるために、先に用意した亜硫酸ナトリウムを液に投入する。そうすると、急速に電流値の減少が起る（区間2）。説明を加えると、ここでは、添加剤の効果をみるために、後から、第二の添加剤を加えたが、実際の場合は、最初から液に加えられているので、電極を液に入れて、電流値を測定し始める時から電流値は低下していることになる。次に、鉛イオンの影響をみるために、先に用意した5000ppmの鉛を含む液を1ml加える。すると、加えられた液の鉛イオン濃度は、約100ppmとなる。鉛イオンが加わることで、第二の添加剤の効果は、全くなくなり、急速に、溶解電流値が上昇してしまう（区間3）。そこで、第一の添加剤であるDTPA（図1）とエチレンジアミン四（メチレンホスホン酸）（図2）を水酸化ナトリウム水溶液へ溶解したものを加えると、鉛イオンによる電流値上昇分がほとんど打ち消されて、鉛イオン添加前の電流値近くまで減少する（区間4）。このように、第二の添加剤だけでは、鉛イオンがある時には、電流値抑制効果が打ち消されてしまうが、第一の添

加剤を加えることにより、鉛イオンの作用をなくし、第二の添加剤の効果を発揮させることができるようになる。

【0031】

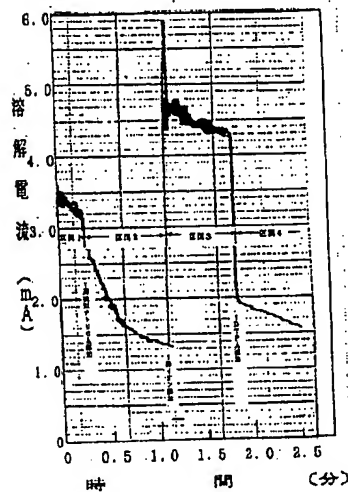
【発明の効果】水溶性レジストをアルカリ性の剥離液で剥離する場合に、本発明を適用することにより、はんだめっきの溶解を抑制できるとともに、鉛の析出も抑制できる。このため、配線欠陥のない良好な配線を形成することができる。その他の効果として、本方法に用いる剥離液は、強アルカリを得るために、安価な水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの無機アルカリを用いることができる。また、鉛の析出がなくなるため、同一量の剥離液で処理できる基板面積が増加する。従って、基板の単位面積当たりの剥離液使用量が減少し、廃液量が減少する。このため、処理に費やすコストが低下し、また、有機アルカリを用いないので、廃液処理も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の効果を説明するための添加剤と溶解電流の関係を示す線図である。

【図2】本発明の効果を説明するための添加剤と溶解電流の関係を示す線図である。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年4月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

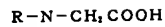
【書類名】明細書

【発明の名称】水溶性レジストの剥離方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】銅箔を積層した基板に、ドライフィルム等の水溶性レジストによって、めっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、水溶性レジストを強アルカリ性水溶液で剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中に、式(1)で表される有機物もしくは、その塩を0.05~100g/l含むことを特徴とする水溶性レジストの剥離方法。

【化1】



式(1)

(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

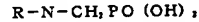
【請求項2】剥離液中に含まれる有機物もしくはその塩が、ジヒドロキシエチルグリシン、1,2シクロヘキサジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントラミン六酢酸のいずれかもしくはその塩であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性レジストの剥離方法。

【請求項3】銅箔を積層した基板に、ドライフィルム等の水溶性レジストによって、めっきレジストを形成し、

はんだめっきを行い、水溶性レジストを強アルカリ性水溶液で剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中にNトリス(ヒドロキシメチル)メチルグリシン、もしくはその塩を0.05~100g/l含むことを特徴とする水溶性レジストの剥離方法。

【請求項4】銅箔を積層した基板に、ドライフィルム等の水溶性レジストによって、めっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、水溶性レジストを強アルカリ性水溶液で剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中に、式(2)で表される有機物もしくはその塩を0.05~100g/l含むことを特徴とする水溶性レジストの剥離方法。

【化2】



式(2)

(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

【請求項5】剥離液中に含まれる有機物もしくはその塩が、エチレンジアミン四(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン五(メチレンホスホン酸)もしくはその塩のいずれかであることを特徴とする請求項4に記載の水溶性レジストの剥離方法。

【請求項6】剥離液への第二の添加剤として、アミノグアニジン、ヒドラジン類、亜硫酸、亜二チオン酸またはこれらの塩、ホウ水素化合物、カルバジン酸エステル、二酸化チオ尿素、スルフィン酸類、スルホキシ酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド塩の少なくとも一つを0.01~100g/lを含むことを特徴とする請求項1~5のうちいずれかに記載した水溶性レジストの剥離方法。

【請求項7】剥離液をスプレーによって基板に接触させることを特徴とする請求項1~6のうちいずれかに記載した水溶性レジストの剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、配線板の製造工程にお

ける水溶性レジストの剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】配線板の製造法の一つに、はんだをエッチングレジストとして用い、配線形成する方法が知られている。この方法の一般的な場合を例にあげると、両面に銅箔を積層した基板に、穴あけ後、銅めっきをほどこし、この後、有機レジスト膜によって、被めっき部以外を被覆する。このものに、はんだめっきを行い、有機レジスト膜を剥離後、不要部分の銅をエッチングによって除去する。この有機レジスト膜に水溶性レジストを用い、アルカリ性水溶液によって剥離する方法がある。水溶性レジストの剥離に用いられる剥離液は、一般的に水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの強アルカリ性水溶液で、pH13以上で用いられることが多い。このときの、温度は、40~50℃で、剥離に要する時間は、2~3分程度が一般的である。

【0003】実際の剥離時間は、高密度パターン部分に剥離残渣などが残らず、完全に水溶性レジストが剥離されるために、ほぼレジストが剥離される時間(約40~50秒)の3倍程度に設定される。このため、剥離作業の多くの時間は、銅(水溶性レジストの剥離された部

分)とはんだめっきとが同時に剥離液にさらされる状態となる。

【0004】剥離液は、上記したように強アルカリ性の液であるため、エッチングレジストの役割を果たすべき、はんだが溶解され、その厚さが不十分となったり、また、はんだの構成金属の一方(銅)が過剰に溶解されてしまったりすることがある。特に基板周辺部や疎なパターンにおいては、はんだめっきの電流密度が大となり、はんだめっき中の銅成分が増加し、溶解しやすくなる傾向がある。このため、次工程であるアルカリエッチング工程において、充分なエッチングレジストの役割を果たしえず、配線に断線や欠けなどの欠陥を作ることがあった。また、水溶性レジストの剥離時には、銅とはんだが接触しているための局部電池作用も、先に述べたはんだの腐食、溶解の促進要因となっている。そこで、この腐食、溶解を防止するために、還元性物質や、さらに、アリールスルホン酸ナトリウムや有機イオウ化合物等を添加する方法、ホウ水素化合物を添加する方法、イミダゾール化合物を添加する方法や、3,5ジメチルピラゾールを添加する方法が、特開昭63-183445号公報、特開昭64-24254号公報、特開昭64-81295号公報および特開昭62-151589号公報に、それぞれ、示されている。また、水溶性レジストの剥離において、鉛イオンが水溶性レジスト剥離後の銅表面に析出し、エッチングを阻害するため、配線間のショートを引き起こすことがある。そこで、鉛の析出を防ぐために、酸化剤を添加する方法が、特開昭63-38588号公報に示されている。

【0009】

(上記化学式中のNは $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基もしくは $-\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$ 基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。)

【0010】さらに、アミノグアニジン、ヒドラジン類、亜硫酸、亜二チオン酸またはこれらの塩、ホウ水素化合物、カルバジン酸エステル、二酸化チオ尿素、スルフィン酸類、スルホキシ酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド塩の少なくとも一つを含むことを特徴とする。

【0011】配線形成を阻害する鉛の析出について、特開昭63-38588号公報では、はんだめっき液成分残存の影響が述べられている。しかし、筆者らの検討結果では、鉛の析出は、剥離液中で引き起こされるものと考えられる。以下に、これについて詳細に述べる。銅のエッチングレジストに使用されるはんだの構成金属である銅や鉛は、pH1.3以上で溶解することが、化学同人

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記特開昭63-183445号公報、特開昭64-24254号公報、特開昭64-81295号公報および特開昭62-151589号公報に示されている方法では、スプレー方式により剥離作業を行うと、充分な効果が得られない。また、特開昭63-38588号公報において鉛の析出を防ぐ方法として示されている酸化剤を用いる方法と、特開昭63-183445号公報や特開昭64-81295号公報においてははんだの溶解を抑制する方法として示されている還元性物質を用いる方法とは、両立しない。すなわち、いままでは、はんだの溶解抑制と鉛の析出防止を同時にはかることは困難であった。

【0006】本発明は、上記公報に示されたはんだの溶解抑制方法よりも、より優れたはんだの溶解抑制と、同時に、鉛の析出防止も行った水溶性レジストの剥離方法を提供するものである。

【0007】

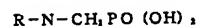
【課題を解決するための手段】本発明は、銅箔を積層した基板に、水溶性レジストでめっきレジストを形成し、はんだめっきを行い、その後、この水溶性レジストを剥離する水溶性レジストの剥離方法において、剥離液中に、式(1)で表される有機物、Nトリス(ヒドロキシメチル)メチルグリシン(別名：トリシン)、または、式(2)で表される有機物もしくは、これらの塩を含むことを特徴とする。

【0008】

【化3】



【化4】



式(1)

式(2)

1984年発行の「金属の腐食防食序論」p242における図17-11、「スズの電位-pH図」、および、p243における図17-12、「鉛の電位-pH図」などに示されている。実際に、銅表面に配線幅、スペース幅ともに100~150μm程度の高密度なはんだめっきのパターンを形成し、400ppmの鉛イオンを含む40g/l程度の水酸化ナトリウム水溶液の液滴を落とすと、室温で数分放置後に、銅の露出部分が灰色に変色するのが容易に観察されることを、筆者らは見出している。また、この灰色部分を分析すると鉛が検出される。この理由は、はんだめっき金属成分の溶解と鉛イオンの再析出が、液滴中で、同時に、もしくは、逐次的に起っていることになる。この詳細な機構については不明である。はんだめっき金属の鉛と銅、および、銅(はんだめっきがなされていない部分)の三種類の金属が存在

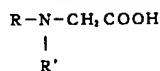
するためにこの様な現象が起るようである。このように、アルカリ剥離液中での、はんだの溶解や鉛の再析出現象は容易に確認される。

【0012】 はんだの溶解抑制方法を示した特開昭63-183445号公報、特開昭64-81295号公報、特開昭62-151589号公報および特開昭63-38588号公報に、室温において、静置時の溶解速度や溶解量の実例が実施例および比較例として示されている。これら4件の公報のそれぞれの実施例に示されているように、溶解をある程度抑制することはできるが、完全には溶解を抑制できないことがわかる。実際の作業には、一般的に、1~2 kg/cm²のスプレー圧力で、40~50℃の温度の剥離液を、コンベアを用いて搬送している基板に接触させて、水溶性レジストを剥離するスプレー方式を用いられることが多い。この様に、常に新しい液が基板表面に供給される場合、見かけの拡散係数は静置時と比較にならないほど大きくなり、はんだの溶解速度は、上記の公報の実施例の値よりもはるかに大きくなることが容易に推定される。従って、上に示したような溶解抑制方法を採用しても、基板の処理枚数とともに、剥離液中にはんだが溶解し、その金属イオン量が増加することになる。実際に、スプレー式水溶性レジスト剥離装置を用い、特開昭63-183445号公報に示されている方法に相当する還元剤入り薬液であるOPCパーソリ（奥野製薬株式会社製、商品名）を剥離液に添加し、200 m²の基板（はんだ面積：25%）のドライフィルムHF450（日立化成工業株式会社製、商品名）を剥離した後、液中の鉛イオンを測定した

ところ、その濃度は、300~400 ppmであった。筆者らは、剥離液中の鉛イオン量が、400 ppm程度になると、鉛の基板表面への析出が目視で観察され始め、その後のアルカリエッチングで残留を引き起こすことを見出している。

【0013】 そこで、鋭意検討を行った結果、液中に鉛イオンが増加すると、溶解が加速されること、また、特開昭63-183445号公報、特開昭64-24254号公報、特開昭64-81295号公報および特開昭62-151589号公報に示されている剥離液を後述の溶解電流値を測定する方法で試験した結果、液中に鉛イオンが存在すると溶解が増大し、十分な抑制効果が得られないことを見出した。鉛イオンの存在時に、溶解が加速される理由として、先に述べた鉛の再析出反応が、腐食、溶解の対極反応となっているためと推定される。また、溶解電流を測定したところ、液中の鉛イオンが50~100 ppmの場合、目視では必ずしも鉛の析出が確認できないが、この様な溶解の加速現象の起ることがわかった。即ち、一般の剥離作業において、はんだの溶解が特に問題になるのは、単にアルカリ液中へはんだが溶解する単純な溶解現象に加えて、このような加速現象によるためと考えられる。そこで、鉛イオンと鉛体を形成し、鉛の析出を抑制する方法を検討した結果、アルカリ性の剥離液中に式（1）で表される有機物、トリシン、または、式（2）で表される有機物もしくは、これらの塩を添加することが有効なことがわかった。

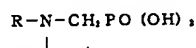
【0014】
【化5】



式（1）

【0015】

【化6】



式（2）

（上記化学式中のNは-CH₂COOH基もしくは-C₂H₄PO(OH)₂基と直接結合する第3級アミンであり、R、R'は、置換基または分子鎖をしめす。）

【0016】 剥離液中へ、上記の化合物を添加した結果、水溶性レジストの剥離前後におけるはんだめっきの鉛と銅の比率の変化もほとんどなくなり、その後のアルカリエッチングによって配線部分がエッチングされる（欠けや断線不良）ような欠陥を防止できる。

【0017】 式（1）または（2）の化合物として、具体的には、ジヒドロキシエチルグリシン、1,2シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、エチレンジアミン四（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリア

ミン五（メチレンホスホン酸）やこれらの塩があげられる。一般的に、鉛イオンと形成する錯体の鉛との比率や、上記有機物の分子量によって有効な添加量の範囲は異なる。しかし、実用的には、0.05 g/l以上の添加範囲で有効である。また、不必要に多くの量を添加することは、コスト的に不利となることから、100 g/lが実用的な最大添加量である。なお、上記有機物を複数用いる場合は、「添加量」の語を「合計の添加量」と読みかえることにより、本特許の内容を規定する。実用上、より望ましい添加量の範囲は、0.1~50 g/lである。さらに、アミノグアニジン、ヒドラジン類、亜硫酸、亜ニチオン酸またはこれらの塩、ホウ水素化合物、カルバジン酸エステル、二酸化チオ尿素、スルフィン酸類、スルホキサン酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド塩の少なくとも一つを添加することによって、より一層の

効果が得られる。アミノグアニジン類については、亜硫酸アミノグアニジン、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンなどを例示できる。ヒドラジン類については、水加ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンなどを例示でき、その塩としては、硫酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジンを例示できる。亜硫酸については、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸カリウムを例示できる。亜二チオン酸塩としては、ハイドロサルファイトナトリウム、ハイドロサルファイトカリウム、ハイドロサルファイトアンモニウムを例示できる。ホウ水素化物としては、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムや水素化ホウ素カリウムを例示できる。カルバジン酸エステルとしては、メチルカルバゼート（別名：カルバジン酸メチル）やエチルカルバゼート（別名：カルバジン酸エチル）を例示できる。スルフィン酸類としては、ホルムアミジンスルフィン酸をスルホキシ酸類としては、通称ロンガリットと呼ばれるソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート（別名：ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム）が例示できる。ヒドラジド類としては、カルボヒドラジド、アセトヒドラジドやイソニコチン酸ヒドラジドを例示できる。セミカルバジド塩としては、硫酸セミカルバジドや塩酸セミカルバジドを例示できる。なお、二酸化チオ尿素は、アルカリ液中で分解し、ホルムアミジンスルフィン酸を生成するので、ホルムアミジンスルフィン酸と同様の効果が得られるものである。第二の添加剤として示した上記化合物は、いずれも剥離液中で還元効果を示すものであり、添加量は、これらの化合物の還元当量や寿命（還元効果の持続時間）によって異なる。しかし、溶解性やコストなどの実用的な観点から、望ましい添加量は、0.01～100g/lである。なお、第二の添加剤を複数用いる場合は、「添加量」の語を「合計の添加量」と読みかえることにより、本特許の内容を規定する。実用上、より望ましい添加量の範囲は、0.05～50g/lである。一般的に、還元剤として知られている亜リン酸水素二ナトリウムやホスフィン酸ナトリウム（別名：次亜リン酸ナトリウム）では、剥離液中で十分な還元性が見られず、また、溶解抑制効果（溶解電流を測定）も得られなかった。この理由として、剥離液のpH条件では、還元寿命が数分以下と極めて短いためではないかと考えられる。チオ硫酸ナトリウムについては、還元寿命はある程度得られるものの、溶解抑制効果は得られなかった。この理由として、チオ硫酸ナトリウムの還元能力が低く、溶解抑制には不十分と考えられる。また、アルデヒド類であるホルムアルデヒド、テレフタルアルデヒド酸、オーフタルアルデヒド酸、ベンズアルデヒド、スルホン酸、テレフタルアルデヒド、ベンズアルデヒド2,4ジスルホン酸については、剥離液中での還元剤としての寿命が、極めて短く、30分以下で還元剤量（ヨウ素による酸化還元滴定で測定）が初期投入量から

計算される値の1/10以下となり、実用的ではなかった。フェノール類である没食子酸、没食子酸エチル、没食子酸nプロピル、没食子酸メチル、ピロガロール、pヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、2,4キシレノールについては、還元寿命が短く、実用的ではなかった。なお、アミノグアニジンについては、剥離液中で還元効果が得られるが、1,1,3,3テトラメチルグアニジンや硫酸グアニジンなどアミノ基のないグアニジン類については効果が得られず、適していなかった。以上の様に、剥離液に添加して効果のある還元性物質は、本特許に示したように、極めて限られたものだけであった。また、剥離液に添加された還元剤は、剥離作業時に基板と接触する。亜硫酸ナトリウムで調べた結果、銅との接触によって分解が促進された。本発明の場合、前記した(1)または(2)式で表される有機物、もしくは、これらの塩の添加によって、このような還元剤の寿命低下が抑制された。

【0018】

【作用】従来の剥離液に対するはんだの溶解抑制方法は、静置条件では効果が得られていた。しかし、スプレーのように新しい液が常に接触する条件では、はんだの溶解が予想以上に大きく、その結果、基板を処理するにしがたい、剥離液中の鉛イオンが増加すること、50～100ppmの鉛イオンの存在においても、従来の溶解抑制方法の効果を阻害するという知見を得ることにより本発明をなしたものである。

【0019】本発明では、金属イオンと錯体を形成し得る特定の物質を剥離液に添加することにより、鉛イオンを封鎖、もしくは、銅表面を封鎖し、はんだめっきの溶解抑制効果を得られたと考えられる。また、より一層の溶解抑制効果を得るために、特定の還元剤の添加を行った。公知の還元剤のみを添加する方法では、はんだめっきより溶けだす鉛イオンの作用によって、十分な効果が得られなかった。しかし、本発明の場合、金属イオンと錯体を形成し得る物質によって、鉛イオンの析出作用を防いでおり、その結果、還元剤の添加による溶解抑制効果を得ることができた。ここで、還元剤によって、はんだの溶解が抑制される理由の一つとして、次のように推定している。はんだ中の金属（鉛、錫）が亜鉛酸、鉛酸や亜錫酸、錫酸などのイオンに溶解する反応が酸要求反応である。剥離液に添加された還元剤は、液中の溶存酸を還元し、液中の溶存酸濃度を低下させる。このために、はんだの溶解反応が抑制される。

【0020】実際に、いくつかの還元剤で、溶存酸濃度を測定した。その結果、ハイドロサルファイトナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ホルムアミジンスルフィン酸やヒドラジンでは、室温で溶存酸濃度の低下がみられた。また、溶解電流値の測定から、室温では、効果が少なかったが、50℃では溶解抑制効果のみれたソジウムアルデヒドスルホキシレート、硫酸アミノグアニジン

や水素化ホウ素ナトリウム等では、測定した溶存酸素濃度低下も、室温では、あまりみられず、50℃で大きな低下がみられた。このように、還元剤添加による溶存酸素濃度の低下とはんだの溶解抑制効果に相関がみられた。また、重金属は、還元剤の分解を促進させる作用があるが、本発明の場合、重金属が封鎖されているためか還元剤の分解が抑制されている。以上のことから明らかに、本発明では、鉛の析出と溶解の問題を同時に解決したものである。

【0021】

【実施例】

(溶解抑制剤添加剤の実施例および比較例) NaOH水溶液40g/lに、鉛濃度で150mg/l(150ppm)となるように硫酸鉛を混合し、約2時間攪拌して硫酸鉛を完全に溶解し、液を調整した。容量100mlの

ビーカーに、この液50mlをそそぎ、また、それぞれ露出面積が4cm²となるように被覆した銅とはんだ板を液中に浸漬し、液中を流れる電流測定用の電極とした。電極からの引きだし線間に10オームの抵抗を介し、銅とはんだ電極を接続した。この抵抗両端の電圧を測定することにより、溶解電流を測定できるようにした。測定は、約20℃において、マグネチックスターラで液を攪拌しながら行った。また、以下の表1に示す添加剤0.2gを、2~3mlのNaOH水溶液40g/lに溶解した液を用意した。これらの液を攪拌中のビーカー内に注ぎ、溶解電流の変化を測定した。

【0022】

【表1】

表1-1 溶解抑制剤の比較例

比較例	添加剤	溶解電流
1	NaOH水溶液	○
2	1,2-エチレンジアミン水溶液	○
3	1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリウム塩	○
4	2-メルカプトエタノール	○
5	2-メルカプトエタノール水溶液	○
6	2-メルカプトエタノール水溶液	○
7	2-メルカプトエタノール水溶液	○
8	2-メルカプトエタノール水溶液	○
9	2-メルカプトエタノール水溶液	○
10	2-メルカプトエタノール水溶液	○
11	2-メルカプトエタノール水溶液	○

表1-2 比較例 (2)

比較例	添加剤	溶解電流
1	NaOH水溶液	×
2	1,2-エチレンジアミン	×
3	1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリウム塩	×
4	2-メルカプトエタノール	×
5	2-メルカプトエタノール水溶液	×
6	2-メルカプトエタノール水溶液	×
7	2-メルカプトエタノール水溶液	×
8	2-メルカプトエタノール水溶液	×
9	2-メルカプトエタノール水溶液	×
10	2-メルカプトエタノール水溶液	×
11	2-メルカプトエタノール水溶液	×
12	2-メルカプトエタノール水溶液	×
13	2-メルカプトエタノール水溶液	×
14	2-メルカプトエタノール水溶液	×
15	2-メルカプトエタノール水溶液	×
16	2-メルカプトエタノール水溶液	×
17	2-メルカプトエタノール水溶液	×
18	2-メルカプトエタノール水溶液	×
19	2-メルカプトエタノール水溶液	×
20	2-メルカプトエタノール水溶液	×
21	2-メルカプトエタノール水溶液	×
22	2-メルカプトエタノール水溶液	×
23	2-メルカプトエタノール水溶液	×
24	2-メルカプトエタノール水溶液	×
25	2-メルカプトエタノール水溶液	×
26	2-メルカプトエタノール水溶液	×
27	2-メルカプトエタノール水溶液	×
28	2-メルカプトエタノール水溶液	×

表1-3 比較例 (3)

比較例	添加剤	溶解電流
29	2-メルカプトエタノール水溶液	×
30	2-メルカプトエタノール水溶液	×
31	2-メルカプトエタノール水溶液	×
32	2-メルカプトエタノール水溶液	×
33	2-メルカプトエタノール水溶液	×
34	2-メルカプトエタノール水溶液	×
35	2-メルカプトエタノール水溶液	×
36	2-メルカプトエタノール水溶液	×
37	2-メルカプトエタノール水溶液	×
38	2-メルカプトエタノール水溶液	×
39	2-メルカプトエタノール水溶液	×
40	2-メルカプトエタノール水溶液	×
41	2-メルカプトエタノール水溶液	×
42	2-メルカプトエタノール水溶液	×
43	2-メルカプトエタノール水溶液	×
44	2-メルカプトエタノール水溶液	×
45	2-メルカプトエタノール水溶液	×
46	2-メルカプトエタノール水溶液	×
47	2-メルカプトエタノール水溶液	×
48	2-メルカプトエタノール水溶液	×
49	2-メルカプトエタノール水溶液	×
50	2-メルカプトエタノール水溶液	×
51	2-メルカプトエタノール水溶液	×
52	2-メルカプトエタノール水溶液	×
53	2-メルカプトエタノール水溶液	×
54	2-メルカプトエタノール水溶液	×

注：表中の溶解電流は、20℃以上の室温で測定した値を示す。

その結果を表1に示す。添加剤投入後（添加剤濃度：約

4g/l）の電流値が投入前の電流値に比べ、2割以上

低下したものを○、2割未満ないしは逆に増加したものを×とした。なお、×のものは、ほとんどのものにおいて、電流値の減少は見られなかった。特に、比較例20～23の含有機イオウ化合物、比較例32～35のニトロ化合物、比較例54の臭素酸ナトリウムについては、鉛イオンを含まない水酸化ナトリウム溶液にこれらの化合物を添加するだけでも、溶解電流の大幅な増大をもたらし、かえって、はんだの溶解を促進した。

【0023】（第二の添加剤の実施例および比較例）次に、第二の添加剤（還元剤）の溶解抑制効果を調べた。効果の有無は、50℃の液温を保ったまま、はんだと銅電極を用い、マグネチックスターで液を攪拌しながら溶解電流を測定することにより確認した。より詳しくのべると、予め、10mlのNaOH水溶液40g/lに

溶解した0.2gの還元剤を50℃に加温しておき、この液を、同じく50℃に加温した40mlのDTPA4g/l入りのNaOH水溶液40g/lに加えることによりおこなった。評価は、表2に示す第二の添加剤を加えたことによって、2割以上の電流値低下が見られたものを○、それ以外を×とした。結果は、すべての実施例において、添加剤投入後（添加剤濃度：約4g/l）の電流値が投入前の電流値に比べ、2割以上低下し、すべての比較例においては、ほとんどのものにおいて、電流値の減少は見られなかった。

【0024】

【表2】

表2 第二の添加剤の腐食抑制効果（第二の添加剤についての効果に
対してのみ評価）
表2-1 実施例（第一の添加剤として、DTPAを4g/l含む）

実施例	第二の添加剤	評価結果
12	チロシン・ヒド	○
13	チロシン・ヒド・スルホニル	○
14	塩酸チロシン・ヒド	○
15	塩酸チロシン	○
16	ヒド・チン	○
17	水素化チロシン	○
18	チロシン・ヒド・チン	○
19	チロシン・ヒド・チン・チン	○
20	チロシン・ヒド・チン・チン	○
21	チロシン・ヒド・チン	○
22	チロシン・ヒド・チン	○
23	チロシン・ヒド・チン	○

表2-2 比較例（第一の添加剤として、DTPAを4g/l含む）

比較例	第二の添加剤	評価結果
55	塩酸チロシン・ヒド	×
56	チロシン・ヒド・チン	×
57	チロシン・ヒド・チン	×
58	1,1,3,3,5,5,5-ヘptaフルオロチン	×
59	チロシン・ヒド	×
60	チロシン・ヒド	×
61	チロシン・ヒド・チン	×
62	チロシン・ヒド・チン	×
63	チロシン・ヒド・チン	×
64	チロシン・ヒド・チン	×
65	チロシン・ヒド・チン	×

評価：第二の添加剤投入によって、その前後で、2割以上の電流値減少がみられたものを○、それ以外のものを×とした。

【0025】（第一の添加剤の還元剤寿命延長効果）第一の添加剤による還元剤の寿命延長効果を調べた。NaOH水溶液（NaOH濃度：40g/l）中に、第二の添加剤として亜硫酸ナトリウムを還元剤濃度で、0.3規定（19g/l）となるように調整した。この液中に、第一の添加剤の濃度が4g/lとなるように添加したもの（表3-1、実施例24～28）と添加しないもの（表3-2、比較例66）をつくった。また、別途、NaOH水溶液（NaOH濃度：40g/l）中に、OPCパーソリを添加し、0.3規定となるように液を調整した（OPCパーソリの添加量で25ml/l、比較例67）。300mlトルビーカーに、これらの液100mlと2cm角の銅張り積層板をいれ、湯煎器で、温度を50℃に保った。液中にエアープンズで毎分2.5～3リットルの空気を注入し、液と空気を接触させた。この時、空気と液との接触を良くするために、ガラスボ

ールフィルタ（木下式、タイプ2、径20mm）によって、微細な気泡にした。この液を適宜サンプリングし、還元剤濃度を、ヨウ素による滴定によって測定し、経時変化を調べた。評価は、還元剤濃度が初期値の50%になるまでの時間が6時間以上の場合を○、6時間以下の場合を×とした。実際には、表に示した実施例24～28の場合、いずれも8時間経過後において80%以上の還元剤濃度を保っていた（水分蒸発による濃縮分を換算したもの）。一方、第一の添加剤を含まない比較例68の場合、1時間後には、50%以下の濃度となり、8時間後には10%以下となっていた。また、比較例67については、2時間後に10%以下の濃度となり、8時間後には1%程度まで濃度が低下していた。

【0026】

【表3】

表3 第一の添加剤による還元剤の寿命延長効果

表3-1 実施例

（第二の添加剤である亜硫酸ナトリウムを、還元剤濃度として0.3規定含む）

実施例	第一の添加剤	評価結果
24	1,2,4,5-テトラアミン4酢酸 (cy-DTA)	○
25	ヒトキシルエチル2酢酸 (HIDA)	○
26	ジエチレントリアミン5酢酸 (DTPA)	○
27	エチレンジアミン4酢酸 (EDTA)	○
28	エチレンジアミン4(メレンスルホン酸)	○

表3-2 比較例（第一の添加剤：なし）

比較例	第二の添加剤	評価結果
66	亜硫酸ナトリウム（0.3規定）	×
67	OPCパーソリ*（0.3規定）	×

【0027】（鉛の析出抑制効果）銅張り積層板に、水

溶性ドライフィルムHF450（日立化成工業株式会社製、商品名）を用いて、露光、現像を行い、パターンを形成した。このものに、約5μmの厚さに電気はんだめっきを行った。この基板を、2cm×5cmになるように切り出した。このとき、基板の半分（2cm×2.5cm）がドライフィルムで被覆されており、残りの部分がはんだめっきされているようにした。このものを、400ppmの鉛イオンと添加剤とを含むNaOH水溶液中に浸漬

し、ドライフィルムを剥離した。剥離は、ピーカ中で行い、温度50℃でマグネチックスターラーで約2分間、攪拌しながら行った。このときの鉛の析出を、目視で観察した。露出している銅に、灰色の変色部分が観察されたものを×、全く変色が観察されず銅光沢のあるものを○とした。結果を表4に示す。

【0028】

【表4】

表5 剥離液中への添加剤の種類と剥離液処理後のはんだめっき中の鉛比率の変化

鉛イオン濃度 (ppm)	ドライフィルム剥離後のはんだめっき中の鉛比率 (%)					
	実施例47 DTPA	実施例48 DTPA 亜硫酸ナトリウム	比較例80 亜硫酸ナトリウム	比較例81 DTPA-YS	比較例82 BSO	比較例 添加剤なし
0	87.3	88.0	88.5	88.5	88.2	87.8
200	87.8	88.2	88.4	58.1	84.1	85.8
400	87.8	87.7	84.5	53.8	88.0	82.7

処理液は、水酸化ナトリウム（濃度40g/l）と鉛イオン、添加剤からなる。

添加剤の濃度
DTPA: 4g/l、亜硫酸ナトリウム: 0.8規定(88g/l)
DTPA-YS: 0.8規定(60ml/l)、BSO: 50ml/l

【0031】（鉛イオンが存在する剥離液中での添加剤の効果）第一の添加剤と第二の添加剤の効果、および、これらの共同効果を明らかにするための試験を行った。まず、NaOHの濃度が40g/lの水溶液を作った。別に、NaOHの濃度が40g/lの水溶液に、硫酸鉛を溶解し、5000ppmの鉛イオンを含む液を作った。また、第一の添加剤（DTPAとエチレンジアミン4（メチレンホスホン酸））と、第二の添加剤（亜硫酸ナトリウム）のそれぞれ0.2gを、少量（2〜3ml）のNaOH溶液（NaOH濃度；40g/l）に溶解した。容量100mlのビーカーに、濃度が40g/lのNaOH水溶液を50mlそそぎ、先に述べた銅とはんだ電極を用いて、添加剤等を順次加えたときの溶解電流の変化を測定した。測定は、50℃で、マグネチックスターラーで液を攪拌しながら行った。結果を図1及び図2に示す。この図において、最初は、NaOH水溶液中での溶解電流を測定しており、電極の表面状態がわずかに変化するためか、除々に電流値が減少している（区間1）。このような現象は、実際の水溶性レジストの剥離時にも起こっているものと思われる。しかし、実際の剥離に要する時間（2〜3分間）における電流の減少量はわずかである。ここで、第二の添加剤の効果をみるために、先に用意した亜硫酸ナトリウムを液に投入する。そうすると、急速に電流値の減少が起る（区間2）。説明を加えると、ここでは、添加剤の効果をみるために、後から、第二の添加剤を加えたが、実際の場合は、最初から液に加えられるので、電極を液に入れて、電流値を測定し始める時から電流値は低下していることになる。次に、鉛イオンの影響をみるために、先に用意した5000ppmの鉛を含む液を1ml加える。すると、加えられた液の鉛

イオン濃度は、約100ppmとなる。鉛イオンが加わるにより、第二の添加剤の効果は、全くなり、急激に、溶解電流値が上昇してしまう（区間3）。そこで、第一の添加剤であるDTPA（図1）とエチレンジアミン4（メチレンホスホン酸）（図2）を水酸化ナトリウム水溶液へ溶解したものを加えると、鉛イオンによる電流値上昇分がほとんど打ち消されて、鉛イオン添加前の電流値近くまで減少する（区間4）。このように、第二の添加剤だけでは、鉛イオンがある時には、電流値抑制効果が打ち消されてしまうが、第一の添加剤を加えることにより、鉛イオンの作用をなくし、第二の添加剤の効果を発揮させることができるようになる。

【0032】

【発明の効果】水溶性レジストをアルカリ性の剥離液で剥離する場合に、本発明を適用することにより、はんだめっきの溶解を抑制できるとともに、鉛の析出も抑制できる。このため、配線欠陥のない良好な配線を形成することができる。その他の効果として、本方法に用いる剥離液は、強アルカリを得るために、安価な水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの無機アルカリを用いることができる。また、鉛の析出がなくなるため、同一量の剥離液で処理できる基板面積が増加する。従って、基板の単位面積当たりの剥離液使用量が減少し、廃液量が減少する。このため、処理に費やすコストが低下し、また、有機アルカリを用いないので、廃液処理も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の効果を説明するための添加剤と溶解電流の関係を示す線図である。

【図2】本発明の効果を説明するための添加剤と溶解電流の関係を示す線図である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.